

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520081151739

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂空电池空气电极和纳米氧化铁电极材料
的研究

Investigation of Air Electrodes for Lithium-air Batteries and
Nano-Fe₂O₃ as Positive Electrode Material

武 巍

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 锂空气电池简介	1
1.2 锂空气电池的工作原理和优缺点	1
1.3 锂空气电池的研究进展	6
1.3.1 碳材料的研究	7
1.3.2 催化剂的研究	9
1.3.3 电解液的研究	10
1.3.4 阻湿透气膜的研究	12
1.3.5 锂阳极保护层的研究	12
1.3.6 其它研究	14
1.4 氧化铁电极材料研究进展	14
1.5 本文的研究目的及主要内容	15
1.5.1 锂空气电池的研究.....	15
1.5.2 氧化铁电极材料的研究.....	15
参考文献	15
第二章 实验与仪器方法	21
2.1 主要化学试剂	21
2.2 仪器与方法	21
2.2.1 X-射线粉末晶体衍射技术（XRD）	21
2.2.2 扫描电子显微技术(SEM).....	22
2.2.3 X射线光电子能谱技术（XPS）	22
2.2.4 气相色谱技术（GC）	23
2.3 电化学性能测定	23

2.3.1 电极制备.....	23
2.3.2 电池组装.....	25
2.3.3 充放电测试.....	28
2.3.4 循环伏安技术 (CV)	28
参考文献	29
第三章 锂空气电池空气电极的研究	30
3.1 引言	30
3.2 有机电解液锂空气电池性能研究	31
3.2.1 放电性能研究.....	31
3.2.2 循环伏安.....	35
3.3 C/LiCoO ₂ 混合空气电极的研究	35
3.3.1 含LiCoO ₂ 的混合空气电极放电性能研究	36
3.3.2 循环伏安.....	37
3.3.3 电极结构表征.....	38
3.4 水体系电解液锂空气电池性能研究	39
3.4.1 放电性能研究	39
3.4.2 循环伏安	43
3.5 本章小结	44
参考文献	45
第四章 纳米氧化铁作为水体系锂电池正极材料的电化学性能研究	46
4.1 引言	46
4.2 电化学性能研究	46
4.2.1 敞口电池体系放电性能.....	46
4.2.2 扣式电池放电性能.....	48
4.2.3 螺栓式模拟电池放电性能.....	48
4.3 氧化铁电极反应机理研究	50
4.3.1 XRD表征	50
4.3.2 XPS表征	52
4.3.3 第二放电平台的反应机理研究.....	53

4.4 氧化铁材料可充性能研究	56
4.5 氧化铁材料合成研究	59
4.5.1 氧化铁材料合成方法.....	59
4.5.2 形貌表征.....	60
4.5.3 电化学性能研究.....	60
4.6 本章小结	62
参考文献	62
第五章 论文总结	64
攻读硕士学位期间发表的文章	65
致 谢	66

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Brief introduction to Li-air battery.....	1
1.2 Working principle and advantages or disadvantages	1
1.3 Research progress of Lithium-air battery	6
1.3.1 Research progress of carbon materials	7
1.3.2 Research progress of catalysts	9
1.3.3 Research progress of electrolytes.....	10
1.3.4 Research progress of gas diffusion membranes with air dehydration.....	12
1.3.5 Research progress of protected lithium anodes	12
1.3.6 Other research progress.....	14
1.4 Research progress of nano-Fe₂O₃	14
1.5 Research target and framework of the thesis	15
1.5.1 Lithium-air battery	15
1.5.2 Nano-Fe ₂ O ₃ material.....	15
References	15
Chapter 2 Experiments, instruments and methods.....	21
2.1 Reagents and materials	21
2.2 Instruments and methods.....	21
2.2.1 X-ray Diffraction (XRD)	21
2.2.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	22
2.2.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	22
2.2.4 Gas chromatography (GC)	23
2.3 Electrochemical performance tests of batteries	23

2.3.1 Electrode preparation	23
2.3.2 Assembly of batteries	25
2.3.3 Charge-discharge tests	28
2.3.4 Cyclic Voltammetry (CV)	29
References	29
 Chapter 3 Investigation of Lithium-air battery	 30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Lithium-air battery with organic electrolyte	31
3.2.1 Discharge performance	31
3.2.2 Cyclic Voltammetry	35
3.3 C/LiCoO₂ hybrid air electrodes.....	35
3.3.1 Discharge performance	36
3.3.2 Cyclic Voltammetry	37
3.3.3 Structure analysis	38
3.4 Lithium-air battery with aqueous electrolyte	39
3.4.1 Discharge performance	39
3.4.2 Cyclic Voltammetry	43
3.5 Summary.....	44
Reference.....	45
 Chapter 4 Investigation of nano-Fe₂O₃ as Li-water battery	
material	46
4.1 Introduction.....	46
4.2 Electrochemical performance	46
4.2.1 Open cell system	46
4.2.2 Coin cell.....	48
4.2.3 Swagelok cell	48
4.3 Investigation of reaction mechanism of Fe₂O₃	50
4.3.1 XRD analysis	50
4.3.2 XPS analysis	52
4.3.3 Investigation of mechanism of 2nd plateau	53

4.4 Investigation of rechargeability of Fe₂O₃	56
4.5 Investigation of synthesis of Fe₂O₃	59
4.5.1 Synthesis methods	59
4.5.2 SEM analysis	60
4.5.3 Electrochemical performance	60
4.6 Summary	62
References	62
Chapter 5 Conclusion	64
Publications	65
Acknowledgement	66

摘 要

锂空气电池因其在化学电源中具有最高的理论比能量而受到越来越多研究者的关注。但在实际应用中,由于在空气电极中的微孔被不溶于有机电解液的放电产物所堵塞,导致空气电极失效,放电终止,因此使得实际应用的锂空气电池远远达不到其理论容量。在锂空气电极中,空气电极结构、电解液组成、氧分压、氧溶解度和扩散系数都对电池性能有着重要影响。其中空气电极对锂空气电池性能影响最大,影响空气电极性能的因素包括所应用的碳材料、粘结剂和催化剂种类等。因此,研究通过优选和改性碳材料、添加催化剂、选择粘结剂和改善电解液等方法来提高锂空气电池性能,是国内外研究的热点课题。

本文设计了一种具有气体扩散电极的锂空气电池装置,并将其应用于有机电解液锂空气电池研究。研究了 Super P 和 CPG2 两种碳材料的空气电极在锂空气电池中的放电性能,通过其微观结构的表征分析了这两种碳材料性能差异的原因。并且通过在空气电极中掺入锂离子电池材料 LiCoO_2 成功地改善了空气电极性能,初步分析了其机理。本文同时研究了水溶液 (1M LiOH) 中空气电极的放电性能。

研究表明,在有机电解液的锂空气电池中, Super P 的空气电极的放电容量要高于 CPG2。这是由两种碳材料微观结构不同所引起的。在空气电极中,掺入锂离子电池材料 LiCoO_2 能够大大改善空气电池放电性能。特别是当放电前,将掺有 LiCoO_2 的空气电极充电至 4.1V,由于此时 LiCoO_2 中的 Co 元素呈现一个比较高的价态,因此它的催化作用更加明显。在水溶液的锂空气电池中,空气电极并不会被放电产物所堵塞,因此它能够保持电压基本不变的情况下持续放电。直到由于碱性电解液挥发和碳酸盐化所导致的沉积覆盖住空气电极表面才会使得放电终止。

纳米氧化铁作为电池材料,具有理论容量高、原料丰富、成本低廉、无毒等优点,因此无论作为锂离子电池正极或负极材料,氧化铁的研究都备受关注。本文将 Fe_2O_3 应用到水溶液电解液的电池体系中,研究了纳米氧化铁的放电性能;通过 CV、SEM、XRD、XPS 和气相色谱等手段分析了放电产物和两个放电平台

的机理。并且研究了氧化铁电极材料的可充电性能。

研究表明,在水溶液体系中, Fe_2O_3 电极材料放电曲线存在两个平台,第一平台在 2.1V (vs Li^+/Li) 左右,第一平台容量约 400mAh/g (比能量 840Wh/Kg);在这个电位,电极发生的是氧化铁的还原反应。第二平台在 1.95V (vs Li^+/Li) 左右;在此电位下,正极发生电解液的还原反应;并且通过气相色谱证明了此时正极上产生的是氢气并伴有电解液的消耗。氧化铁材料放电后可进行充电,但循环性能较差,并且实验证实其充电反应不受前述的电解液还原反应影响。本文应用两种方法合成纳米氧化铁,并比较了几种氧化铁材料电化学性能。

关键词: 锂空气电池; 锂水电池; 空气电极; 碳材料; LiCoO_2 ; 纳米 Fe_2O_3

Abstract

Lithium-air batteries have attracted more and more researchers' attention for their highest theoretical specific energy in all the electrochemical power sources. However, in practice, the porous air electrodes will be blocked by the discharge products that are not soluble in organic electrolyte, which leads to discharge of the air electrodes ending. Therefore, the capacity of practical lithium-air batteries are far less than their theoretical capacity. The structure of air electrodes, electrolytes composition, oxygen partial pressure, oxygen solubility and diffusion coefficient have a significant impact on the performance of Lithium-air batteries, of which the air electrodes including carbon materials, binders and catalysts are the most important factors that affect the battery performance. Therefore, the study of improving the performance of lithium-air batteries are being carried out through selection and modification of carbon materials, suitable catalysts, and binders.

In this work, one kind of lithium-air battery device with gas diffusion electrode is designed and built and the discharge performance of air electrodes with the carbon materials Super P and CPG2 in lithium-air batteries are investigated. The reason for the difference of two air electrodes with different carbon materials are analyzed based on micro-structure characterizations results. The hybrid air electrodes composed of LiCoO_2 as catalyst have a distinctive effects on the discharge performance of lithium air batteries, and its improving mechanism is analyzed. We have also studied the performance of air electrodes with aqueous solution electrolyte.

The results show that the discharge capacity of air electrodes with Super P are much higher than the ones with CPG2, which it is caused by the microstructures of two different carbon materials. The hybrid air electrodes composed of LiCoO_2 can greatly improve the discharge performance of lithium air batteries. Especially when the hybrid air electrodes are charged to 4.1V before discharged, the results show more obvious catalyst effects of LiCoO_2 , because the Co element in LiCoO_2 have a higher

valence state. In lithium air batteries with aqueous solution electrolyte, the air electrodes are not be blocked by the discharge product depositions, so it can continue to discharge with a almost constant voltage. Until the air electrodes' surface are covered by depositions generated by alkaline electrolyte evaporation and carbonate, then the discharge process comes to a end.

Nano- Fe_2O_3 as battery material has several advantages: high theoretical capacity, abundant raw materials, low cost, and non-toxic, etc., so it has been widely investigated as a candidate materials in Li batteries. In this work, the nano- Fe_2O_3 is explored as a new electrode material in aqueous Li batteries, and its electrochemical properties, discharge mechanism and the rechargeablity are studied.

The results show that in aqueous solution, the discharge curves of Fe_2O_3 electrode material have two plateaus. The first plateau was at about 2.1V (vs Li^+/Li) and the capacity of the first plateau is about 400mAh / g (specific energy is 840wh/Kg). In this potential, the Fe_2O_3 is reduced. The second potential plateau is at about 1.95V (vs Li^+/Li). In this potential, the reduction reaction of the electrolyte occurs at the cathode, and the reduction product is hydrogen which is proved by gas chromatography. Although Fe_2O_3 material can be charged, the cycling performance of the material is poor. In addition, two methods are used to synthesize nano- Fe_2O_3 , and the electrochemical properties of several Fe_2O_3 materials are measured compared.

Key words: Lithium air batteries; Li-water batteries; Air electrodes; Carbon materials; LiCoO_2 ; Nano- Fe_2O_3

第一章 绪论

1.1 锂空气电池简介

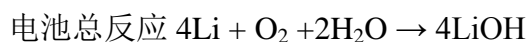
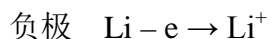
人类的能源总消耗达到了 14TW，在 2050 年将达到现在的三倍^[1]。现在，石油占世界总能源消耗的 34%，因此产生了 40%的二氧化碳的排放量^[1]，这也是造成环境不稳定的主要因素。既然石油主要用于汽车和轻型卡车，运输系统转为电力驱动成为了全世界非常重要的目标。因此发展电动车成为当务之急，而电动车的核心部件是电池。电池作为一种可以实现化学能和电能相互转化的器件，是合理有效地利用能源的重要媒介。完成电力运输系统的主要技术障碍是现有电池容量不足，严重的制约着电动车的发展。而同时随着移动通讯、便携式电子设备的高速发展，对电池性能也越来越高。高能量密度、高功率密度、低成本、对环境友好的电池成为现在和未来的研究重点。在这种情况下，锂离子电池应运而生并且已经成功的商业化。同时，具有更高理论能量密度的锂空气电池也逐渐受到关注，并且对其研究的兴趣在近几年增长迅速。

锂空气电池的概念最早是由Lockheed的研究人员在 1976 年提出^[2]。它是将金属锂作为负极，空气（或氧气）作为正极，以及碱性水溶液作为电解液组成的一种金属-空气电池。这种电池存在锂负极在水性电解液中发生反应的问题。而后在 1996 年，由Abraham和Jiang提出了一种基于聚合物电解质/有机电解液体系的锂空气电池^[3]。这种电池解决了锂负极与水反应的问题，但又带来了新的问题：由于放电产物 Li_2O_2 或 Li_2O 不溶于有机电解液，使得在电池放电的过程中，空气电极逐渐被放电产物所堵塞，从而导致正极失效，电池放电终止，这也是锂空气电池发展的主要制约因素^[4]。

1.2 锂空气电池的工作原理和优缺点

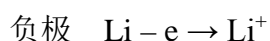
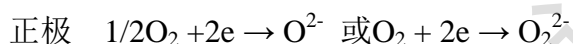
锂空气电池通常由空气电极作为正极，金属锂作为负极，以及电解液组成。锂空气电池主要分为两大类：一类是应用水溶液作为电解液，在这种电池中，通常在负极锂的表面具有防水的锂离子传导层，或在锂负极端应用有机电解液，并应用锂离子传导膜（LISICON）将两种电解液分隔开^[5]；另一类是应用有机溶液

作为电解液或以聚合物电解质作为电解液和隔膜。这两类锂空气电池原理不大相同。以水溶液为电解液的锂空气电池的工作原理如图 1.1 所示，其电极反应为：



这种电池电压为 2.21V^[2]。在这种电池中，来自大气中的氧气在空气电极（正极）表面还原，最终形成可溶的氢氧化物；同时负极发生锂的氧化反应。这种锂空气电池的优点是其放电产物是溶于水的，消除了有机溶液的锂空气电池中阴极堵塞、体积膨胀和电导率的问题^[6]；然而它的难点是研究出一种能在水性电解液中稳定的锂离子传导膜或金属锂包覆层。

而应用有机电解液或聚合物电解质的锂空气电池的工作原理如图 1.2 所示，其电极反应为：



这种电池开路电压在 3V 左右，其放电电压在 2.0~2.8V 之间^[3]。在这种电池中，氧气在空气电极表面发生还原，最终形成 O^{2-} 或 O_2^{2-} ；同时负极发生锂的氧化反应生成 Li^+ 。正极和负极的放电产物结合成不溶于有机电解液的 Li_2O 或 Li_2O_2 ，它们会沉积在空气电极微孔中，使得空气电极中气体扩散电极的孔道阻塞，导致氧气传输的路径和发生氧还原的活性表面越来越少，从而导致正极失效，电池放电终止^[4]。这也正是此类锂空气电池的主要缺点，并且成为制约其发展的主要因素。

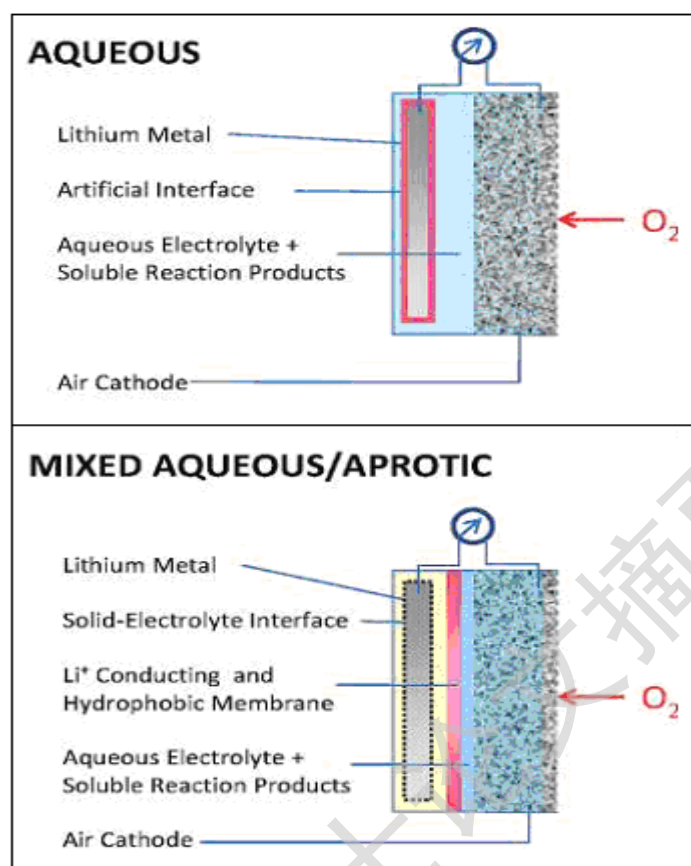


图 1.1 水性电解液的锂空气电池工作原理示意图[7]

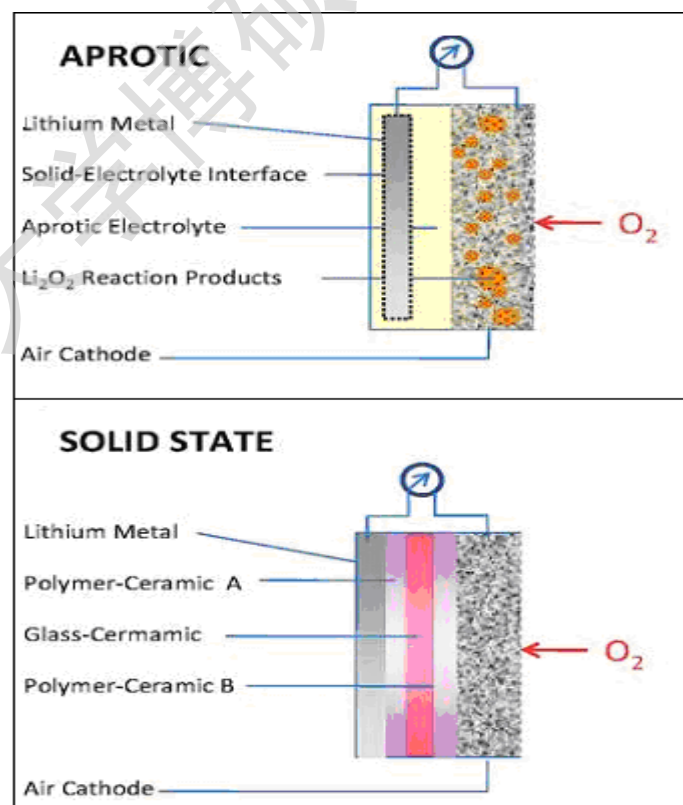


图 1.2 有机电解液或固态电解质的锂空气电池工作原理示意图[7]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库